

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REACTION DES SELS DE VINYLENE-1,2 BIS PHOSPHONIUMS AVEC LES COMPOSES A HYDROGENE MOBILE, EN MILIEU BASIQUE.

DEROULEMENT DE LA REACTION

Henri-Jean Cristau^a; Denis Bottaro^a; Françoise Plénat^a; Francine Pietrasanta Et^a; Henri Christol^a

^a Laboratoire de Chimie Organique (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610, Montpellier, France

To cite this Article Cristau, Henri-Jean , Bottaro, Denis , Plénat, Françoise , Et, Francine Pietrasanta and Christol, Henri(1982) 'REACTION DES SELS DE VINYLENE-1,2 BIS PHOSPHONIUMS AVEC LES COMPOSES A HYDROGENE MOBILE, EN MILIEU BASIQUE. DEROULEMENT DE LA REACTION', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 14: 1, 73 — 80

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208073112

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208073112>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REACTION DES SELS DE VINYLENE-1,2 BIS PHOSPHONIUMS AVEC LES COMPOSES A HYDROGENE MOBILE, EN MILIEU BASIQUE. DEROULEMENT DE LA REACTION.

HENRI-JEAN CRISTAU,* DENIS BOTTARO, FRANCOISE PLÉNAT,*
FRANCINE PIETRASANTA et HENRI CHRISTOL

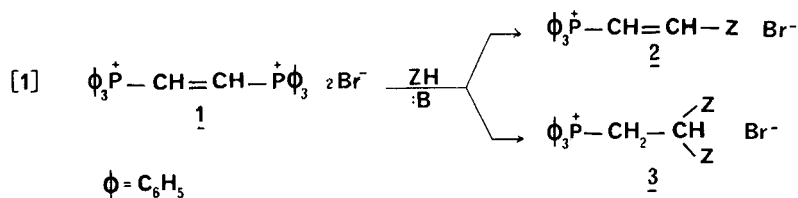
*Laboratoire de Chimie Organique (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)
8, rue de l'Ecole Normale—F 34075 Montpellier (France)*

(Received July 12, 1982)

From the ^{31}P and ^{13}C NMR data, we have been able to analyze the course of the reaction between vinylene-1,2 bistrisphenylphosphonium dibromide and compounds having a mobile hydrogen, in the presence of a base. We have proposed a global process with the formation of an ethynylphosphonium intermediate, giving a good account for the resulting products. The evolution of the reaction either towards phosphoniovinylation or to phosphonioethylation is conditioned by the nature of ZH reagent.

Le déroulement de la réaction du dibromure de vinylène-1,2 bis triphénylphosphonium avec les composés à hydrogène mobile, en présence de base, a pu être analysé à partir des données RMN ^{31}P et ^{13}C correspondantes. Un processus global, faisant intervenir la formation d'un intermédiaire éthynylphosphonium, a été proposé qui rend bien compte des produits obtenus. La nature du réactif ZH conditionne l'évolution de la réaction vers la phosphoniovinylation ou la phosphonioéthylation.

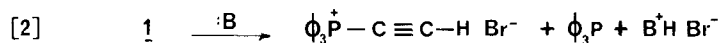
Dans le précédent mémoire, nous avons décrit l'obtention des sels de phosphoniums vinyliques **2** et saturés **3**, par réaction des composés ZH, à atome d'hydrogène mobile, sur le dibromure de vinylène-1,2 bistrisphénylphosphonium **1**, en présence de base.¹ On notait que la formation de l'une ou l'autre classe de composés pouvait dépendre fortement de la nature de ZH ainsi que des rapports stoechiométriques des entités réactives. Nous présentons ici un ensemble d'observations sur le déroulement de la réaction.



INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

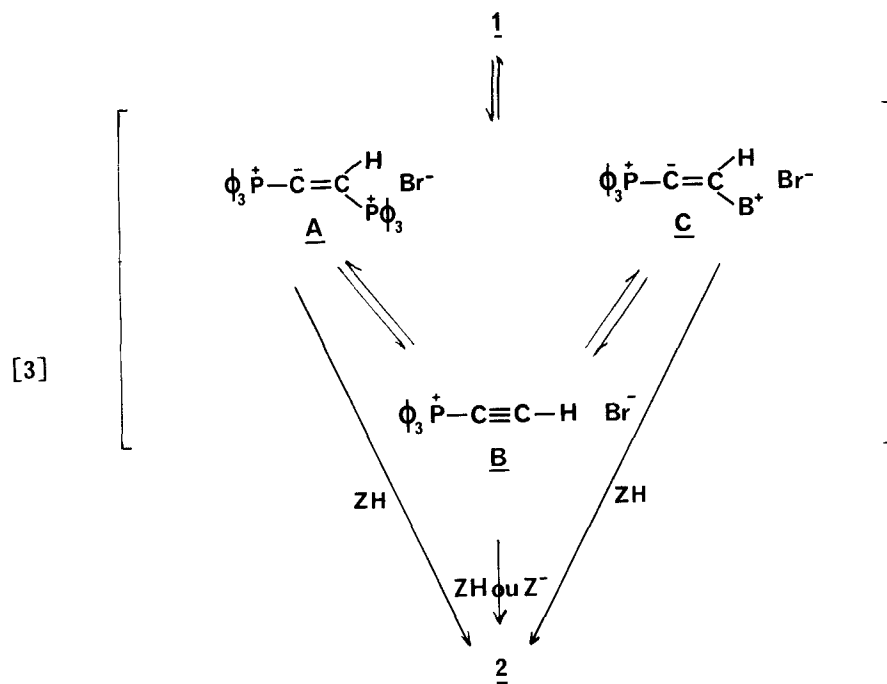
Aucune réaction ne prend place en l'absence de base. Il paraît donc vraisemblable que la réaction procède d'une β -élimination baso-induite, avec formation concomittante de triphénylphosphine et de sel d'éthynylphosphonium:

* Authors to whom all correspondence should be addressed.



Une telle β -élimination a été suggérée par divers auteurs² pour rendre compte de résultats obtenus à partir de disels saturés, de structure voisine, en milieu basique. L'étude RMN ^{31}P d'un mélange équimoléculaire de disel **1** et de triéthylamine, en l'absence de réactif ZH permet de confirmer cette hypothèse. En effet, un signal correspondant à la triphénylphosphine apparaît à $-5,3$ ppm.³ Par ailleurs, on note aussi l'apparition d'un autre signal à $20,1$ ppm. Sans pouvoir effectuer une attribution certaine de ce signal au sel d'éthynylphosphonium, car, si celui-ci est identifié à ce jour,⁴ sa résonance en RMN ^{31}P n'a pas encore été décrite, une telle valeur ne paraît pas incompatible avec l'existence de l'intermédiaire supposé; les résultats de la littérature concernant les rares sels d'alcynephosphoniums actuellement identifiés font état de résonances variant de -6 à $+22$ ppm.⁵ Le spectre RMN ^{13}C du même échantillon confirme bien la présence de l'éthynylphosphonium: on observe à $72,4$ ppm un doublet ($^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 182$ Hz) pouvant parfaitement correspondre à la résonance du carbone sp en α de l'atome de phosphore.⁶ Lorsque l'on ajoute le réactif ZH (ici, CH_3OH) au mélange soumis à l'étude RMN ^{31}P , on constate la disparition rapide du signal à $20,1$ ppm, au profit d'un nouveau signal à $19,6$ ppm qui correspond au monoadduit **2** ($\text{Z} = \text{OCH}_3$), produit final de la réaction.³ L'intervention de l'éthynylphosphonium comme intermédiaire réactionnel au cours de la formation des sels de phosphoniums **2** semble donc bien acquise.

L'évolution de cet intermédiaire vers les produits finals de la réaction peut correspondre à plusieurs processus, suivant la réactivité du composé ZH présent dans le milieu. En effet, la triple liaison de l'éthynylphosphonium nouvellement créé, est certainement très réactive du fait de l'activation par le reste phosphonio fortement attracteur ($\sigma^* = 4,70$).⁷ Elle se trouve opposée, dès son apparition, à plusieurs espèces nucléophiles: la triphénylphosphine qui accompagne sa formation, la

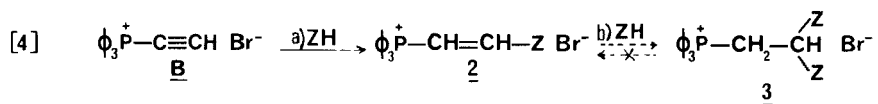


triéthylamine n'ayant pas encore réagi et le réactif ZH (ou l'anion Z^- suivant la basicité relative de celui-ci par rapport à la triéthylamine⁸).

Du fait de l'aptitude reconnue de la triphénylphosphine à l'attaque d'une triple liaison activée,⁹ on peut concevoir la formation du sel-ylure mixte **A** dans la réaction à l'équilibre.^{10,4b} De la même manière, l'amine non engagée dans l'élimination peut concourir à la formation du sel-ylure **C**; Winterfeldt¹¹ faisant état d'une catalyse basique par des amines tertiaires, lors de l'addition de composés à hydrogène mobile sur des esters propioliques, l'entité **C**, comme d'ailleurs l'entité **A**, pourrait jouer un rôle prépondérant dans le déplacement des équilibres [3] en catalysant l'addition des composés ZH peu nucléophiles. Cependant, dans le cas d'un composé ZH (ou de sa base conjuguée Z^-) suffisamment nucléophile, il est également vraisemblable que la réaction intervienne simultanément sur l'intermédiaire **B** lui-même.

ORIENTATION DE LA RÉACTION VERS LES MONOADDUITS **2** OU LES DIADDUITS **3**

Les différents processus d'addition représentés dans l'équation [3] conduisent, dans un premier stade, au monoadduit **2** qui est généralement isolé, et le disel **1** constitue alors un réactif de "phosphoniovinilation" des composés ZH à hydrogène mobile. Ce n'est que lorsque le réactif ZH est ajouté en excès que l'on observe, dans certains cas, la formation de diadduit **3**. Il s'agit alors d'une "phosphonioéthylation"^{12,13} classique, au moyen des sels de vinylphosphoniums **2**. Dans les sels vinyliques **2**, le carbone en β de l'atome de phosphore est porteur d'une substitution; mais, l'on sait que les sels de propen-2 yl-3 phosphoniums et leurs homologues aliphatiques $R_3P^+-CH=CH-R' X^-$ se prêtent bien à la phosphonioéthylation,^{12,14} encore que certains résultats mettent en évidence une réactivité complexe.¹⁵ Si l'on s'en tient aux seuls facteurs stériques, rien ne semble donc s'opposer à ce que les sels **2**, mis en présence d'un autre équivalent de réactif ZH, conduisent systématiquement aux composés **3**.



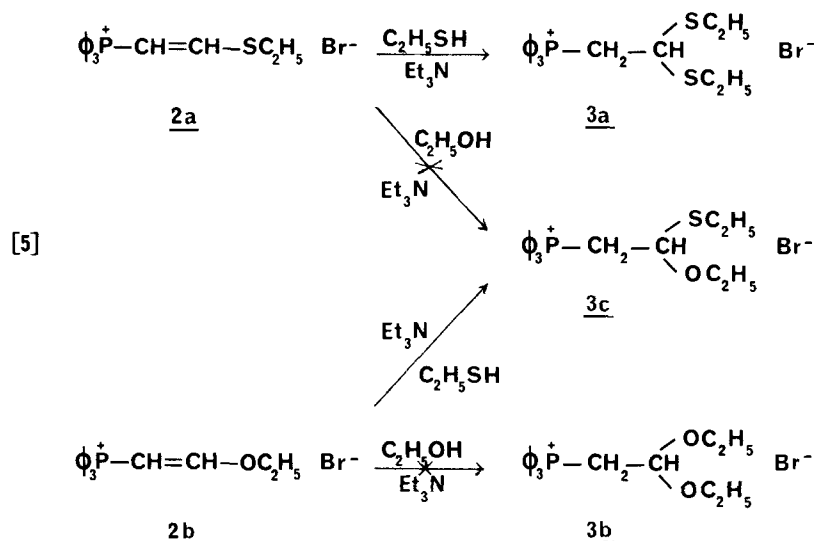
Cependant, nous avons constaté que, si un excès de thiol RSH conduit bien aux sels saturés de structure **3** ($Z = SR$), il n'en est pas de même dans le cas des alcools et des amines primaires pour lesquels, dans la majorité des cas, le sel vinylique de structure **2** est l'unique produit isolé.¹⁶

Ce résultat ne peut être attribué à un éventuel défaut de catalyse basique dans les réactions considérées, car, dans le cas des amines, celles-ci, utilisées comme solvant, se trouvent en large excès. De plus, si la présence de triéthylamine s'est bien avérée indispensable pour mener la transformation du sel **2** en sel **3** dans le cas des composés soufrés, l'action de l'éthanol sur le bromure de β -éthoxyvinyl triphénylphosphonium **2b** tout comme l'action de la benzylamine sur le sel **2c** ($Z = NHCH_2C_6H_5$), que l'on soit ou non en présence de cette base, est inopérante.

Il convenait également de s'assurer que les sels vinyliques **2** ne pouvaient résulter d'une quelconque élimination à partir des sels de structure **3** formés transitoirement; en effet, Swan et Wright¹⁴ font état d'une telle élimination par simple chauff-

fage. Le sel **3** ($Z = \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), mis dans les conditions de la réaction, en présence de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ou de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{Br}^-$, est récupéré inchangé.

L'orientation de la réaction [1] vers la formation de sels de structure **2** ou **3**, dans le processus synthétique que nous proposons, tient donc essentiellement aux caractéristiques électroniques des réactifs de l'étape (b) (Eq. [4]). En effet, pour un composé ZH donné, la formation du monoadduit **2** [étape (a)] est dans tous les cas plus aisée que la formation du diadduit **3** [étape (b)], car la triple liaison de l'intermédiaire **B** est plus réactive que la double liaison du sel **2**: la différence de réactivité intrinsèque à ces deux types d'insaturation, toutes deux activées de la même façon par le groupe triphénylphosphonio, est encore accrue par la présence de groupes Z, donateurs d'électrons, sur la seule double liaison du sel **2**. Dans l'étape (b), la formation du diadduit **3** dépend à la fois de la réactivité électrophile du reste vinylique du sel **2**, plus ou moins désactivé par le substituant Z, et de la réactivité nucléophile du composé à hydrogène mobile ZH (ou, le cas échéant, de l'anion conjugué Z^-). L'importance relative de ces deux réactivités a pu être précisée par l'ensemble des réactions contrôles [5].



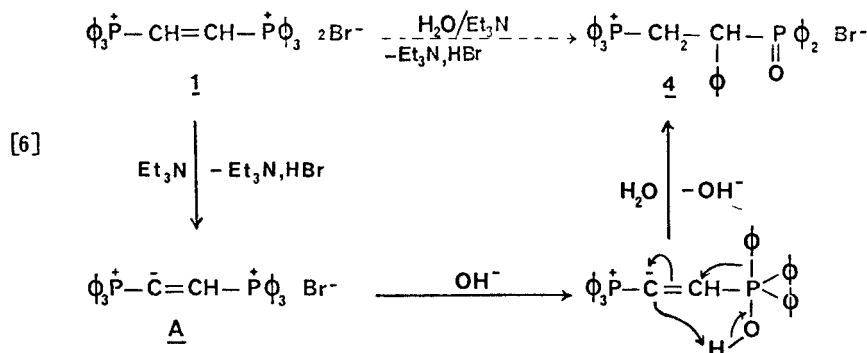
On constate que l'obtention du sel mixte **3c** n'a pu être réalisée que par l'une des deux réactions croisées proposées.¹⁷ On peut donc attribuer l'effet directeur essentiellement au réactif ZH: le caractère de mollesse plus ou moins prononcé du site nucléophile de cette entité que l'on oppose au centre acide C_β du sel **2** serait le facteur efficient. On peut alors comprendre les résultats différents, obtenus dans des conditions expérimentales identiques, à partir de l'éthanol et de l'alcool benzylique, ou de la *n*-propylamine et des autres amines utilisées.¹⁸

Les résultats identiques obtenus à partir des glycols et des dithiols tiennent vraisemblablement à la prépondérance de l'effet de gain entropique sur tout autre facteur. Dans le cas des amines, il convient de noter que les sels **2** possèdent la structure énamine: dès lors, l'équilibre énamine-imine peut prendre place¹⁹ et influencer sur l'orientation de la réaction.

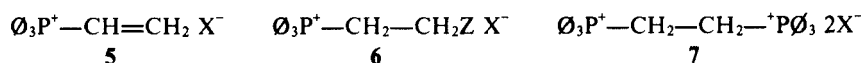
EVOLUTION DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

Lorsque l'addition du composé à hydrogène mobile sur le disel **1**, en présence de base est lente ou empêchée, (cas des alcools et amines secondaires, par exemple), deux classes de produits sont obtenues: d'une part, le sel de (diphénylphosphoryl-2 phényl-2 éthyl)-1 triphénylphosphonium **4**, dont nous donnons la démonstration de structure en fin de mémoire; d'autre part, le sel de vinylphosphonium **5**, les sels phosphonioéthylés **6** ($Z = \text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{O}i\text{Pr}, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{NH Pr}, \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) et le disel de l'éthylène-1,2 bis triphénylphosphonium **7**, identifiés comme tels.¹ Les produits **4**, **5** et **7** sont d'ailleurs retrouvés lors de notre étude RMN ^{31}P de l'évolution du mélange disel **1**/ Et_3N , en l'absence de réactif ZH.

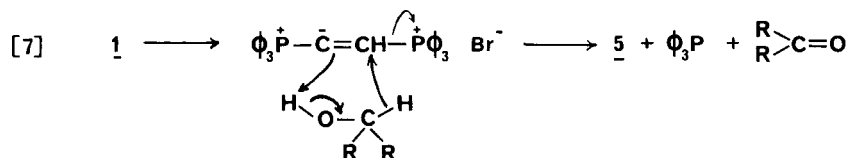
La formation du sel-oxyde **4** peut s'expliquer aisément si l'on admet la présence de traces d'humidité dans le milieu réactionnel. En effet, une faible concentration en ions hydroxydes peut induire le mécanisme reconnu de SN_{Pmig} ,^{20,21} menant au composé isolé:



Les produits **5-7** peuvent aisément découler l'un de l'autre dans les conditions réactionnelles utilisées. Ils correspondent à une réaction de réduction du disel initial



1, ou des intermédiaires en équilibre avec celui-ci. La présence de produits réduits a été constatée à plusieurs reprises dans la littérature, lors de réactions faisant intervenir des sels de phosphoniums insaturés.^{13,22} Aucune explication n'en a encore été proposée. Pour avancer dans ce sens, nous avons tenté de retrouver, dans le produit réactionnel, une quelconque contrepartie oxydée. En particulier, il était possible que le composé à hydrogène mobile soit l'initiateur de la réduction par un mécanisme faisant intervenir un état de transition à six centres, dans un processus analogue à celui rencontré pour la réaction d'Oppenauer: un alcool conduirait ainsi à l'obtention d'un composé carbonylé.



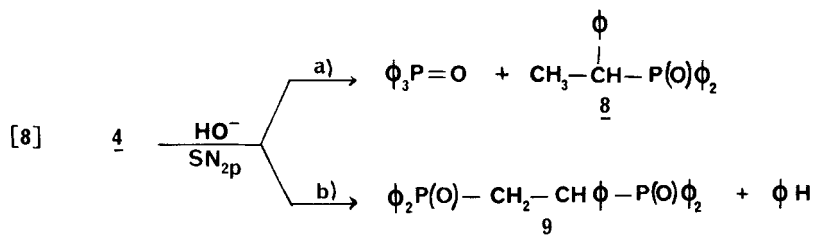
La réaction qui se prêtait le mieux à cette recherche était celle opposant le diphé-

nylcarbinol au disel **1**, pour laquelle on observait uniquement la formation des sels **4** et **5**.¹ S'il a été possible de reconnaître effectivement la benzophénone dans le mélange final, la quantité isolée s'est trouvée bien inférieure à celle attendue en regard des produits de réduction. On ne peut donc invoquer uniquement le mécanisme précédemment avancé; le problème reste encore posé.

IDENTIFICATION DU SEL-OXYDE **4**

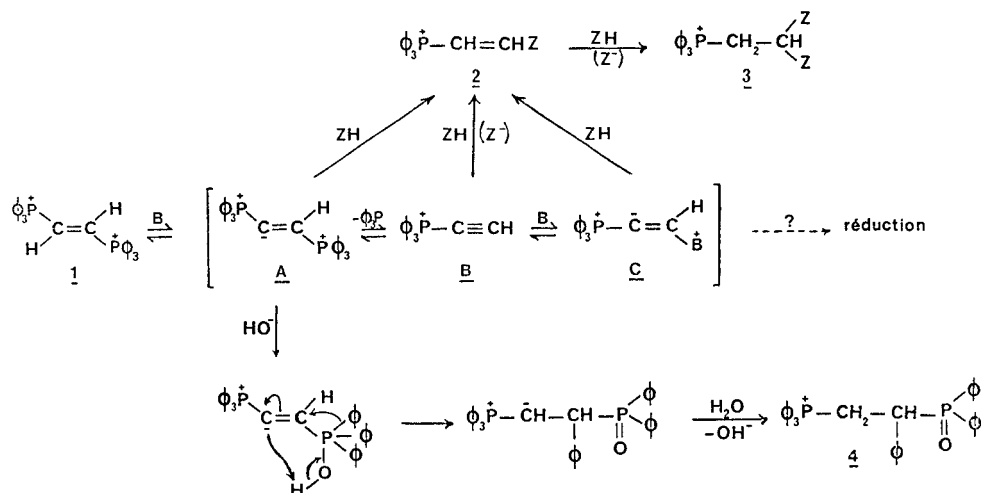
Les données physiques et spectrographiques du produit **4** correspondent bien à la structure proposée: l'analyse centésimale indique une formule brute $C_{38}H_{33}BrOP_2$. La présence d'absorptions intenses, en infra-rouge, à 1100 cm^{-1} et dans la région $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, est compatible avec l'existence respective des fonctions phosphoryle et triphénylphosphonium. Les deux atomes de phosphore tétracoordonné apparaissent de façon bien différenciée en RMN ^{31}P , sous la forme de doublets à 35 et 22 ppm. La constante de couplage observée (51,7 Hz) est en accord avec un $^3J_{\text{P-C-C-P}}$.^{1,23} Le spectre RMN ^1H est également conforme à la structure proposée: on observe deux massifs d'intégrations relatives 1/10 à 3,2–5,2 ppm et 6,7–8,5 ppm. Le déplacement chimique du premier signal, qui résonne sous forme très complexe, correspond bien à l'existence de protons déblindés par le voisinage de groupements attracteurs. Comme l'enchaînement $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ est difficilement décelable par ces seules données, l'identification spectrographique a été étayée par voie chimique.

L'hydrolyse basique du sel-oxyde **4** par un excès de soude, devrait conduire par intervention d'un mécanisme SN_2P ²⁰ (attaque de la base sur le phosphore et rupture de liaison P-C) à plusieurs oxydes de phosphines: l'oxyde de triphénylphosphine accompagné d'oxyde de phényl-1 éthyl-1 diphenylphosphine **8**, connu,²⁴ selon la voie (a), et/ou le dioxyde de phényléthylène-1,2 bisdiphenylphosphine **9**, connu,²⁰ avec formation concomitante de benzène, selon la voie (b) (Éq. [8]). Effectivement, ces trois composés ont été isolés du mélange réactionnel respectivement à ~30%, ~30% et ~40%.



CONCLUSION

L'identification de tous les produits issus de la réaction du dibromure de vinylène-1,2 bis triphénylphosphonium **1** avec les composés à hydrogène mobile, en présence de base, l'étude RMN ^{31}P et ^{13}C de l'évolution du mélange réactionnel ainsi qu'un certain nombres d'essais de contrôle ont donc permis de proposer un processus global de déroulement de la réaction, schématisé ci-contre, qui rend compte de la majorité, sinon de la totalité, des produits isolés.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions d'analyse sont les mêmes que celles données dans le précédent mémoire.¹

Obtention des sels 3 à partir des sels 2 Le mode opératoire général a été décrit précédemment.¹

Réactions en l'absence de triéthylamine

- Action du méthanol sur le disel 1 (cf. étude ³¹P).
- Action de l'éthanethiol sur le sel 2a.
- Action de l'éthanol sur le sel 2a.
- Action de l'éthanethiol sur le sel 2b.
- Action de l'éthanol sur le sel 2b.

Les sels de phosphoniums 1, 2a et 2b sont récupérés inchangés.

Réactions en présence de triéthylamine

- Action de l'éthanethiol sur le sel 2a: on observe après traitement la présence d'environ 50% de 3a identifiable par comparaison des spectres de RMN ¹H et ³¹P avec ceux du produit connu.¹
- Action de l'éthanol sur le sel 2a: le sel 2a est récupéré inchangé.
- Action de l'éthanethiol sur le sel 2b: on isole après traitement et recristallisation 85% de 3c, F = 157°C (Acétone/Acétate d'éthyle).

Analyse: C₂₄H₂₈OPS Br

I.R. (KBr): 1585 m, 1574 f, 1482 m, 1433 F, 1391 m, 1319 m, 1290 f, 1270 f, 1247 f, 1185 m, 1160 m, 1109 F, 1086 F, 1050 f, 1027 f, 985 m, 911 f, 826 m, 774 f, 763 m, 750 m, 739 m, 719 m, 711 m, 685 F cm⁻¹

R.M.N. ¹H (CDCl₃): massif (15H) de 8,30 à 7,55 (C₆H₅)₃P⁺; multiplet complexe (4H) de 5,00 à 3,44; m (3H) de 3,30 à 2,35; t. (3H) à 1,29; t. (3H) à 0,80 ppm.

R.M.N. ³¹P (CHCl₃): δ = +22,37 ppm.

- Action de l'éthanol; sur le sel 2b: le sel 2b est récupéré inchangé.
- Action de la benzylamine sur le sel 2c: le sel 2c est récupéré inchangé.
- Évolution du bromure de dibenzoyloxy-2 éthyl-1 triphénylphosphonium (3, Z = OCH₂C₆H₅) en présence de triéthylamine: le sel est récupéré inchangé.
- Évolution du bromure de dibenzoyloxy-2 éthyl-1 triphénylphosphonium en présence de bromhydrate de triéthylammonium: le sel est récupéré inchangé.

Hydrolyse basique du sel-oxyde 4 On porte à reflux pendant 3 h une suspension de 1,3 g (2 mmoles) de sel-oxyde 4 dans 30 cm³ de benzène et 10 cm³ de soude 4N. Le mélange, refroidi, est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre et décanté. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée. Le résidu, chromatographié sur 50 g d'alumine en éluant par le chloroforme, fournit 0,40 g d'oxyde de phényl-1 éthyl-1 diphénylphosphine 8²⁴ mélangé à de l'oxyde de triphénylphosphine (environ 50/50) et 0,40 g (0,79 mmole) (~40%) de dioxyde de phényléthylène-1,2 bis diphénylphosphine 9.²⁰

R.M.N. ³¹P de (C₆H₅)₂ P(O)—CH₂—CH (C₆H₅)—P(O) (C₆H₅)₂, ½ H₂O 9 (CHCl₃ + 3 gouttes de CH₃OH): 2 doublets centrés à 36,68 et 31,20 ppm J_{P—P} = 48 Hz).

RÉFÉRENCES ET NOTES

1. H.-J. Cristau, D. Bottaro, F. Plénat, F. Pietrasanta et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur*, 1982, p. 63, mémoire précédent.
2. (a) J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1385 (1969). (b) G. Wittig, H. Eggers et P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.*, **619**, 10 (1958).
3. Les attributions sont vérifiées par coinjection de chacun des composés de référence.
4. (a) H. G. Viehe et E. Franchimont, *Chem. Ber.*, **95**, 319 (1962). (b) J. I. Dickstein et S. I. Miller, *J. Org. Chem.*, **37**, 2168 (1972).
5. T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2946 (1975); J. Skolimowski et M. Simalty, *Tetrahedron Lett.*, 3037 (1980); H. J. Bestmann et W. Kloeters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 45 (1977).
6. Un tel carbone résonne à 60,4 ppm ($J = 191,7$ Hz) dans le cas du bromure de propynyltriphénylphosphonium.⁵ Pour le même composé, l'atome de carbone en β du phosphore résonne à 121,8 ppm ($J = 33,0$ Hz). Il est possible de lire de telles valeurs dans la résonance plus complexe que l'on trouve dans cette région du spectre provenant de notre échantillon.
7. D. J. Martin et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, **30**, 4034 (1965).
8. Les pK_a relatifs à l'équation $ZH + (C_2H_5)_3N \rightleftharpoons Z^- + (C_2H_5)_3N^+H$ sont de 16 (CH_3OH); 12 (C_2H_5OH); 10 (C_6H_5OH); 8 (C_6H_5SH) et 10,7 [$(C_2H_5)_3N^+H$]. Les stéréochimies diverses constatées pour les produits **2**, tous *trans*, sauf lorsque $Z = OAr$, peuvent ressortir de natures différentes, ZH ou Z^- , de l'entité réactive. Des travaux sont actuellement en cours pour tenter d'éclaircir cet aspect du problème).
9. H. Hoffmann et H. J. Diehr, *Chem. Ber.*, **98**, 363 (1965); M. A. Shaw, J. C. Tebby, J. Ronayne et D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (C)*, 944 (1967).
10. Ceci implique que la formation de l'éthynylphosphonium **B** peut résulter aussi bien de l'intervention d'un mécanisme E_2 , que d'un mécanisme $ElcB$ par l'intermédiaire de l'entité **A**.
11. E. Winterfeldt, *Chem. Ber.*, **97**, 1952 (1964).
12. P. T. Keough et M. Grayson, *J. Org. Chem.*, **29**, 631 (1964).
13. E. E. Schweizer et R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, **29**, 1746 (1964).
14. J. M. Swan et S. H. B. Wright, *Austr. J. Chem.*, **24**, 777 (1971).
15. D. Seyferth et J. Fogel, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 205 (1966).
16. Un comportement semblable, pour ce qui concerne la diéthylamine, avait été constaté à partir d'oxyde de dibutyléthynylphosphine: Cf. W. Hagens, H. J. T. Bos, W. Voskuil et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**, 71 (1969).
17. De la même façon, l'obtention du sel de β triphénylphosphonioacétaldéhyde, par action de thiophénol sur le bromure de β -éthoxyvinyl triphénylphosphonium, en présence de triéthylamine en quantité catalytique,¹⁴ peut être justifiée par l'obtention d'un adduit mixte.
18. Les travaux de Hagens et Coll.¹⁶ font présager que la présence de l'anion $C_2H_5O^-$ aurait conduit à l'obtention du diadduit **3b**.
19. E. E. Schweizer, S. DeVoe Goff et W. P. Murray, *J. Org. Chem.*, **42**, 200 (1977).
20. H. Christol, H.-J. Cristau et M. Soleiman, *Bull. Soc. Chim.*, 161 (1976).
21. D. W. Allen et B.S. Hutley, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1499 (1979).
22. E. E. Schweizer, A. T. Wehman et D. Nycz, *J. Org. Chem.*, **33**, 1583 (1973); G. Pattenden et B. J. Walker, *J. Chem. Soc., (C)*, 531 (1969); W. Flitsch et E. R. Gesing, *Chem. Ber.*, **113**, 614 (1980).
23. I. Ruppert et R. Appel, *Chem. Ber.*, **111**, 751 (1978).
24. J. R. Shutt et S. Trippett, *J. Chem. Soc., (C)* 2038 (1969).